

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 10 月 20 日 (20.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/097840 A1

(51) 国際特許分類: C08F 8/30, C08L 23/00, 101/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004200

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 10 日 (10.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-093245 2004 年 3 月 26 日 (26.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村上 修一 (MURAKAMI, Shuichi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 太田 誠治 (OTA, Seiji) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 丹 淳二 (TAN, Junji) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NOVEL RESIN MODIFIER AND POLAR GROUP-CONTAINING POLYMER COMPOSITION INCLUDING SAME

(54) 発明の名称: 新規樹脂改質材及びそれを含む極性基含有ポリマー組成物

(57) Abstract: Disclosed is a novel resin modifier which enables to improve the low-temperature impact resistance of a polymer alloy including a polar group-containing polymer and an olefin polymer, and also enables to obtain a molded article with smooth surface when the polymer alloy is molded. Also disclosed is a polar group-containing polymer composition which contains such a resin modifier. Such a polar group-containing polymer composition may preferably be a resin composition composed of a polylactic acid and a polypropylene. Specifically disclosed is a resin modifier (C) which is obtained by reacting a polyolefin (A) having a group reactive with a carbodiimide group with a carbodiimide group-containing compound (B). The carbodiimide groups are contained in an amount of 1-200 mmol per 100 grams of the resin modifier (C). Also specifically disclosed is a polar group-containing polymer composition (F) containing 1-30 weight% of the resin modifier (C), 99-20 weight% of a polar group-containing polymer (D) and 0-80 weight% of an olefin polymer (E).

(57) 要約: 【課題】 極性基含有ポリマーとオレフィン系重合体を含むポリマーアロイの低温耐衝撃性を向上させ、前記ポリマーアロイを成形した場合、成形品の表面を平滑に成形することができる新規な樹脂改質材、及び前記樹脂改質材を含むを提供する。本発明の好適な極性基含有ポリマー組成物としては、ポリ乳酸とポリプロピレンとの樹脂組成物である。【解決手段】 カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (A) とカルボジイミド基含有化合物 (B) とを反応させて得られる樹脂改質材であって、かつ、100グラムに対しカルボジイミド基の含量が1~200mmolである樹脂改質材 (C)、並びに、前記樹脂改質材 (C) を1~30重量%、極性基含有ポリマー (D) を99~20重量%、オレフィン系重合体 (E) を0~80重量%含有してなる極性基含有ポリマー組成物 (F) 。

WO 2005/097840 A1

## 明 細 書

### 新規樹脂改質材及びそれを含む極性基含有ポリマー組成物

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、新規な樹脂改質材及びそれを含む極性基含有ポリマー組成物に関し、さらに詳しくは、異種高分子の相溶性を向上させる樹脂改質材、及びそれを含む極性基含有ポリマー組成物に関する。

#### 背景技術

- [0002] 従来から、ポリエステル、ポリアミド等の極性基含有ポリマーは、熱可塑性樹脂のうちでも特に機械的強度、耐熱性、ガスバリア性等に優れていることから、コンテナ、パレット、ガソリンタンク、土木資材、精密機械等の各種成形品として用いられている。また、近年では、ポリエチレンテレフタレート等のリサイクル品の活用、ポリ乳酸等の環境適応型の生分解性樹脂の活用が進みつつある。しかしながら、これら極性基含有ポリマーの欠点として、耐衝撃強度に劣ることが挙げられていた。
- [0003] 耐衝撃性を改善する目的で、極性基含有ポリマーにポリカルボジイミドと各種エラストマー等を配合した組成物は既に知られている(特許文献1、特許文献2参照)。特許文献1には、熱可塑性ポリエステルとアミン機能化エラストマーに対するグラフト・カップリング剤としてポリカルボジイミドを使用することにより、高耐衝撃性のポリエステル組成物が得られる旨の開示がある。また、特許文献2には、熱可塑性樹脂とポリカルボジイミドに対し、変性ポリオレフィン等を配合してなる樹脂組成物が記載されており、得られた樹脂組成物は衝撃強さに優れるとの開示がある。しかしながら、ポリエステル等の極性基含有ポリマーとポリカルボジイミドと各種エラストマー等を単にブレンドしただけでは、その衝撃強度の改善はいまだ満足できるものではなく、特に低温たとえば $-10^{\circ}\text{C}$ 、 $-40^{\circ}\text{C}$ における耐衝撃強度については、更なる改善が望まれていた。また、単にブレンドした場合の組成物から射出成形等の成形を行った場合には、成形品表面がささくれたり、荒れたりし、平滑な表面を得ることが困難であった。
- [0004] 特許文献1:特表平08-508530号公報  
特許文献2:特開平09-194719号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の目的は、極性基含有ポリマーとオレフィン系重合体(E)との相溶性を向上させることにより、ポリマーアロイでの耐衝撃性を向上させ、極性基含有ポリマー組成物から成形品を成形した場合に、平滑な表面を得ることのできる樹脂改質材および該樹脂改質材を含む極性基含有ポリマー組成物を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは鋭意検討し、ポリオレフィンとカルボジイミド基含有化合物を反応せしめた物質が、樹脂改質材として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0007] 即ち、本発明は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)と、カルボジイミド基含有化合物(B)とを反応させて得られる樹脂改質材であって、かつ、樹脂改質材100グラムに対しカルボジイミド基の含量が1〜200mmolである樹脂改質材(C)である。
- [0008] また、本発明は、上記樹脂改質材(C)を含む極性基含有ポリマー組成物(F)である。

### 発明の効果

- [0009] 本発明の樹脂改質材(C)によれば、極性基含有ポリマー(D)とオレフィン系重合体(E)との相溶性が向上し、さらに、ポリマーアロイ(F)での低温耐衝撃性を向上させる極性基含有ポリマー組成物(F)を得ることができる。また、本発明の樹脂改質材(C)は、極性基含有ポリマー(D)と反応するカルボジイミド基を含むポリオレフィンであるため、極性基含有ポリマー(D)とオレフィン系重合体(E)との相溶性が向上し、ポリマーアロイの射出成形品表面がささくれたり、荒れたりすることがない。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0010] 以下、本発明を更に詳細に説明する。
- [0011] 本発明の樹脂改質材(C)は、異種高分子、例えば、極性基含有ポリマー(D)とオレフィン系重合体(E)の相溶性を向上させる樹脂改質材であり、相溶化剤(

compatibilizer)とも称される。

[0012] 本発明の樹脂改質材(C)は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)と、カルボジイミド基含有化合物(B)とを反応させてなる重合体組成物である。

[0013] カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)

本発明に用いられるカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)は、ポリオレフィンに、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)を導入することにより得ることができる。

[0014] カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)としては、カルボジイミド基との反応性を有する活性水素を持つ基を有する化合物が挙げられ、具体的には、カルボン酸、アミン、アルコール、チオール等に由来する基を持つ化合物である。これらの中では、カルボン酸に由来する基を持つ化合物が好適に用いられ、中でも特に不飽和カルボン酸および／またはその誘導体が好ましい。また、活性水素を持つ基を有する化合物以外でも、水などにより容易に活性水素を有する基に変換される基を有する化合物も好ましく使用することができ、具体的にはエポキシ基、グリシジル基を有する化合物が挙げられる。本発明において、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)は、1種単独でも、2種以上を使用してもよい。

[0015] 本発明において、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)として不飽和カルボン酸および／またはその誘導体を用いる場合、カルボン酸基を1以上有する不飽和化合物、無水カルボン酸基を1以上有する不飽和化合物およびその誘導体を挙げることができ、不飽和化合物の不飽和基としては、ビニル基、ビニレン基、不飽和環状炭化水素基などを挙げるができる。具体的な化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、またはこれらの酸無水物あるいはこれらの誘導体(例えば酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど)が挙げられる。具体的な化合物の例としては、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン

酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどを挙げることができる。

[0016] 尚、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)として無水マレイン酸を採用し、ポリプロピレンに対して導入した場合、マレイン酸変性ポリプロピレンと略す。

[0017] カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)として不飽和カルボン酸および／またはその誘導体を使用する場合には、1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。これらの中では、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。更には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物などのジカルボン酸無水物が特に好ましい。

[0018] カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)をポリオレフィンに導入する方法としては、周知の方法を採用することが可能であるが、例えば、ポリオレフィン主鎖にカルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)をグラフト共重合する方法や、オレフィンと、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)をラジカル共重合する方法等を例示することができる。

[0019] 以下に、グラフト共重合する場合とラジカル共重合する場合に分けて、具体的に説明する。

[0020] <グラフト共重合>

本発明におけるカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)は、ポリオレフィン主鎖に対し、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)をグラフト共重合することによって得ることが可能である。

[0021] (ポリオレフィン主鎖)

ポリオレフィン主鎖として用いられるポリオレフィン、炭素数2〜20の脂肪族 $\alpha$ -オレフィンおよび／または芳香族オレフィンを主成分とする重合体であり、好ましくは炭素数2〜10の $\alpha$ -オレフィンおよび／または芳香族オレフィン、更に好ましくは2〜8の $\alpha$ -オレフィンおよび／または芳香族オレフィンを主成分とする重合体である。これらのオレフィンは、1種単独でも2種以上使用してもよく、モノマーとなるオレフィンの含有量は、通常50モル%以下であり、好ましくは40モル%以下、更に好ましくは30モル%以下である。本発明においては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレンの単独重合体または共重合体を好ましく用いることができ、これらの中でも良好な耐衝撃性が得られる点で、エチレンと炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体が特に好ましい。

[0022] グラフト変性に用いるポリオレフィンの密度は、通常、 $0.8\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、好ましくは $0.8\sim 1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、更に好ましくは $0.8\sim 1.1\text{g}/\text{cm}^3$ である。ASTM D1238による $190^\circ\text{C}$ 、 $2.16\text{kg}$ 荷重におけるメルトフローレート(MFR)は、通常 $0.01\sim 50\text{g}/10\text{分}$ 、好ましくは $0.05\sim 200\text{g}/10\text{分}$ 、さらに好ましくは $0.1\sim 100\text{g}/10\text{分}$ である。尚、プロピレン系であれば $230^\circ\text{C}$ 、 $2.16\text{kg}$ 荷重の条件で行う。

[0023] ポリオレフィンの密度およびMFRがこの範囲にあれば、変性後のグラフト共重合体の密度、MFRも同程度となることからハンドリングしやすい。

[0024] また、グラフト変性に用いられるポリオレフィンの結晶化度は、通常70%以下、好ましくは60%以下、さらに好ましくは50%以下である。結晶化度がこの範囲にあれば、変性後のグラフト共重合体のハンドリングに優れる。

[0025] 尚、ポリオレフィン系重合体(E)としてポリプロピレンを用いた場合に、樹脂改質材(C)のポリオレフィン主鎖については、エチレンと炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体のみならず、プロピレン骨格の相容化剤も耐衝撃性向上に効果がある。その場合に用いられる樹脂改質材(C)のポリオレフィン主鎖について、プロピレン系ポリオレフィンの密度は $0.86\sim 1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 、結晶化度は通常、50%以上が好ましい。

[0026] 極性基含有ポリマー(D)としてポリ乳酸やポリエチレンテレフタレートなどの耐熱性が低い樹脂を用いた場合、樹脂改質材としてポリプロピレン、ポリプロピレン骨格からなる樹脂改質材(C)及びオレフィン系重合体(E)としてポリプロピレン系重合体を含

有してなる極性基含有ポリマー組成物(F)においては、樹脂改質材(C)添加により、耐衝撃性と耐熱性の向上が見られる場合がある。

[0027] グラフト変性に用いられるポリオレフィンのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した数平均分子量(Mn)は通常、1,000〜1,000,000、好ましくは5,000〜500,000、さらに好ましくは10,000〜100,000である。平均分子量(Mn)がこの範囲にあれば、ハンドリングに優れる。

[0028] 尚、数平均分子量は、エチレン系ポリオレフィンにおいては、モノマー量が10モル%以下であればポリエチレン換算、10モル%を超える場合はエチレンプロピレン換算(エチレン含量70モル%を基準物質とする)で求めることが可能である。

[0029] また、数平均分子量は、プロピレン系ポリオレフィンにおいては、モノマー量が10モル%以下であればポリプロピレン換算、10モル%を超える場合はエチレンプロピレン換算(エチレン含量70モル%を基準物質とする)で求めることが可能である。

[0030] 上記のようなポリオレフィンの製造は、従来から公知のいずれの方法によっても行うことができ、例えば、チタン系触媒、バナジウム系触媒、メタロセン触媒などを用いて重合することができる。また、グラフト変性に用いられるポリオレフィンは、樹脂およびエラストマーのいずれの形態でもよく、アイソタクチック構造、シンジオタクチック構造の両者ともに使用可能であり、立体規則性についても特段の制限はない。市販の樹脂をそのまま利用することも可能である。

[0031] (グラフト重合方法)

本発明で用いられるカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)をグラフト共重合により得る場合には、上記のグラフト主鎖となるポリオレフィンに、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物、更に必要に応じてその他のエチレン性不飽和単量体等をグラフト共重合する。

[0032] カルボジイミド基と反応する基を有する化合物をポリオレフィン主鎖にグラフトさせる方法については特に限定されず、溶液法、熔融混練法等、従来公知のグラフト重合法を採用することができる。

[0033] <ラジカル共重合>

本発明におけるカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)は、オレ

フィンと、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)をラジカル共重合することによっても得ることが可能である。オレフィンとしては、上述のグラフト主鎖となるポリオレフィンを形成する場合のオレフィンと同一のものを採用することが可能であり、また、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)も上述の通りである。

[0034] オレフィンと、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物を共重合させる方法については特に限定されず、従来公知のラジカル共重合法を採用することができる。

[0035] (カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A))

本発明で使用される、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)中におけるカルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)の含有量は、通常は0.1〜10重量%、好ましくは0.1〜3.0重量%、さらに好ましくは0.1〜1.0重量%である。カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)の含有量が上記範囲を超えると、カルボジイミド基含有化合物(B)と架橋して、樹脂改質材(C)を製造することが困難となる場合がある。

[0036] 本発明の樹脂改質材(C)の製造にあたっては、製造時に架橋しやすく、トルクが上がり、樹脂改質材(C)を製造することが困難となる場合がある。架橋は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)中の、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)の含有量が多い場合に起こりやすい傾向にあり、これは共重合されたカルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)部分がカルボジイミド系化合物(B)と反応することから、橋掛け部分の存在率が大きくなるためである。

[0037] 一方で、本発明においては、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)中の、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)の含有量が少ないと、樹脂改質材(C)の製造は可能であるものの、樹脂改質材(C)の骨格となるカルボジイミド基含有化合物(B)とポリオレフィン(A)との結合部分が少なくなるため、極性基含有ポリマー組成物(F)とした場合の低温耐衝撃性改質効果は小さくなる。

[0038] 架橋は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)の数平均分子量が低いほど、また、(カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)のモル数)/(ポリオレフィン共重合体(A)分子鎖のモル数)のモル比が小さいほど起こり難くなる傾向にある。これは即ち、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)の分

子鎖上にカルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)が複数でなく、単数に近い状態で存在している場合には、カルボジイミド基含有化合物(B)のカルボジイミド( $N=C=N$ )がカルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)と反応する際、架橋して環をまくことなく結合できることを意味している。

[0039] また、本発明においては、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)の数平均分子量(Mn)と、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)の含有量とを制御することにより、樹脂改質材(C)の製造において架橋が起こることなく、また、樹脂改質材(C)を用いて極性基含有ポリマー組成物(F)とした場合の十分な低温耐衝撃性改質効果を得ることができる。即ち、本発明においては、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)は、以下の式(1)を満足していることが好ましい。

$$0.1 < Mn / (100 * f / M) < 6 \quad (1)$$

(式中、

f : カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)の式量(g/mol)

M : カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)残基の含有量(wt%)

Mn: ポリオレフィン(A)の数平均分子量

である。)

[0040] また、架橋を起こすことなく樹脂改質材(C)を安定に製造するためには、式(2)を満足することが好ましく、式(3)を満足することが最も好ましい。

$$0.3 < Mn / (100 * f / M) < 5 \quad (2)$$

$$0.5 < Mn / (100 * f / M) < 4 \quad (3)$$

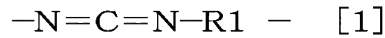
[0041] カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)の数平均分子量(Mn)とカルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)の関係が上記範囲にあると、樹脂改質材(C)を製造する際、架橋することなく安定して製造することが可能となる。

[0042] また本発明においては、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)をグラフト重合して得る場合には、グラフト主鎖となるポリオレフィンが、線状低密度ポリエチレンのような剛直な架橋性エチレン樹脂である場合には、エチレン・ブテン共重合体のような柔軟な樹脂に比較すると架橋しやすい傾向がある。そのため、剛直な

樹脂をグラフト主鎖として用いる場合には、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物が、ポリオレフィン(A)の分子鎖上に単数に近い数で存在するほど、即ち、上記計算式の数字が低いほど、架橋を抑制することが可能となる。

- [0043] 又、グラフト主鎖となるポリオレフィンが、ポリプロピレンのような熱分解により低分子量化しやすい樹脂である場合には、架橋による高粘度化の現象は起こりにくい。そのため、熱分解しやすい樹脂をグラフト主鎖として用いる場合には、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物が、ポリオレフィン(A)の分子鎖上に複数であっても、即ち、上記計算式の数字が3以上などの高い場合であっても、高粘度化せずに樹脂改質材(C)を製造できる場合がある。高粘度化すれば、190℃MFRの流れ性測定において、MFRの値が0g/10分となり、流れ性がなくなる。
- [0044] 尚、数平均分子量は、ラジカル共重合により製造されたポリオレフィン(A)においては、GPC法、光散乱法、低角度光散乱光度法、蒸気圧浸透圧法、膜浸透圧法など高分子の一般的な分子量測定法にて求めることが可能である。
- [0045] 本発明に使用されるカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)のASTM D1238による荷重2.16kg、190℃におけるメルトフローレート(MFR)は、通常0〜100g/10分、好ましくは0〜10g/10分である。上記範囲のものを使用した樹脂改質材(C)は耐衝撃性改良効果に優れる。
- [0046] また、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)の密度は、通常0.8〜2.0g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.8〜1.5g/cm<sup>3</sup>、更に好ましくは0.8〜1.2g/cm<sup>3</sup>である。
- [0047] カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)がガラス転移温度−10℃以下のようにゴム状弾性を持つ場合には、耐衝撃性改良効果が大きい傾向にある。
- [0048] また、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)がガラス転移温度−10℃以下などのようにゴム状弾性を持つ場合、極性基含有ポリマー組成物(F)の荷重による熱変形温度などの耐熱性を、若干であるが下げる場合がある。その場合には、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)を高密度品にすることにより耐熱性低下を防ぐことが可能である。
- [0049] カルボジイミド基含有化合物(B)

本発明に用いられるカルボジイミド基含有化合物(B)は、下記一般式[1]で示される繰り返し単位を有するポリカルボジイミドである。



〔式中、R1は2価の有機基を示す〕

- [0050] ポリカルボジイミドの合成法は特に限定されるものではないが、例えば有機ポリイソシアネートを、イソシアネート基のカルボジイミド化反応を促進する触媒の存在下で反応させることにより、ポリカルボジイミドを合成することができる。
- [0051] 本発明で用いられるカルボジイミド基含有化合物(B)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めたポリスチレン換算数平均分子量(Mn)は通常、400〜500,000、好ましくは1,000〜10,000、更に好ましくは2,000〜4,000である。数平均分子量(Mn)がこの範囲にあると、極性基含有ポリマー組成物(F)の耐衝撃改良効果に優れるため好ましい。
- [0052] 本発明に用いられるカルボジイミド基含有化合物(B)は、ポリカルボジイミド中にモノカルボジイミドを含んでもよく、単独又は複数の化合物を混合して使用することも可能である。
- [0053] なお、市販のカルボジイミド基含有化合物をそのまま使用することも可能である。市販のカルボジイミド基含有化合物としては、日清紡績株式会社製 カルボジライトH MV-8CAやLA1などが挙げられる。
- [0054] カルボジイミド基含有化合物(B)および、得られた樹脂改質材(C)におけるカルボジイミド基含有量は、C-NMR、IR、滴定法等により測定でき、カルボジイミド当量として把握することが可能である。C-NMRでは130から142ppm、IRでは2130〜2140 $\text{cm}^{-1}$ にピークが観察され、このピークによりカルボジイミド基の含有量を測定することが可能である。
- [0055] 樹脂改質材(C)  
(樹脂改質材の調製方法)
- 本発明の樹脂改質材(C)は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)とカルボジイミド基含有化合物(B)を反応させることにより得ることができる。具体的には、熔融変性などのように熔融混練することにより得ることが可能であるが、この

方法に限定されるものではない。

- [0056] 以下に、熔融変性する場合の例を示す。カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)とカルボジイミド基含有化合物(B)を熔融混練する場合の混練方法については、特に限定はされないが、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)とカルボジイミド基含有化合物(B)を同時に、または逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーブレンダー、リボンブレンダーなどに装入して混練した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで熔融混練することによって得られる。これらのうちでも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散・反応された重合体組成物を得ることができるため好ましい。
- [0057] カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)とカルボジイミド基含有化合物(B)は、予め混合した後にホッパーから供給する方法、一部の成分をホッパーから供給し、ホッパー部付近から押出機先端の間の任意の部分に設置した供給口よりその他の成分を供給する方法のいずれの方法を採用することも可能である。
- [0058] 上記各成分を熔融混練する際の温度は、混合する各成分の融点のうち、最も高い融点以上で反応させる。具体的には、通常は120〜300℃、好ましくは180〜280℃、更に好ましくは250〜270℃の範囲で熔融混練を行う。
- [0059] 本発明の樹脂改質材(C)は流動性に優れ、極性基含有ポリマー(D)との相溶性に優れるものである。本発明の樹脂改質材(C)の190℃、2.16Kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)は通常、0〜20g/10分、好ましくは0〜10g/10分、更に好ましくは0〜5g/10分の範囲である。尚、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)がポリプロピレン系であれば230℃、2.16kg荷重の条件で行う。メルトフローレート(MFR)は、通常0〜20g/10分、好ましくは0〜10g/10分、更に好ましくは0〜5g/10分の範囲である。
- MFRがこの範囲にあれば、極性基含有ポリマー組成物(F)の耐衝撃改質効果に優れる。
- [0060] 本発明の樹脂改質材(C)における、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)中のカルボジイミド基と反応する基と、カルボジイミド基含有化合物(B)中

のカルボジイミド基との反応の進行度合いは、以下の方法により測定することが可能である。

- [0061] 本発明のカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)、および当該ポリオレフィン(A)とカルボジイミド基含有化合物(B)とを反応させて得られる本発明の樹脂改質材(C)の熱プレスシートをそれぞれ作成した後に、赤外吸収分析装置を用いて赤外線吸収チャートを測定する。得られたチャートから、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)および本発明の樹脂改質材(C)中のカルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)のピーク強度に起因する吸収帯(無水マレイン酸を用いた場合は、 $1790\text{cm}^{-1}$ )の吸光度を測定し、カルボジイミド基含有化合物(B)との反応前後の吸光度を比較して、下記式を用いて反応率を計算できる。

$$\text{反応率(\%)} = X_2 / X_1 \times 100$$

$X_1$  : 反応前(A)のカルボジイミド基と反応する基の強度

$X_2$  : カルボジイミド基と反応する基の強度の差(反応前(A)−反応後(C))

- [0062] 本発明の樹脂改質材(C)について上記方法で求めた反応率は通常、40〜100%、好ましくは50〜100%、更に好ましくは90〜100%の範囲にある。

- [0063] 本発明の樹脂改質材(C)を製造するにあたり、カルボジイミド基含有化合物(B)の配合量は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)とカルボジイミド基含有化合物(B)を反応させた樹脂改質材(C) 100グラムに対し、カルボジイミド基の含量が通常、1〜200mmol、好ましくは10〜150mmol、更に好ましくは30〜100mmolとなるような量である。カルボジイミド基含量が少なすぎると樹脂改質材(C)としての機能を発現できず、極性基含有ポリマー組成物(F)とした場合の低温耐衝撃性向上効果が得られない。一方で、カルボジイミド基含量が多いと低温耐衝撃性向上効果は大きくなるが、全体としての耐衝撃性向上効果がそれほど上がらず経済的でない。カルボジイミド基の含量が上記範囲内にあると、低温耐衝撃性向上効果と耐衝撃性向上効果のバランスに優れる。

- [0064] マレイン酸変性ポリプロピレン(以下M-PPと略す)において、マレイン酸添加量1.1重量%の場合、カルボジイミド基との反応後の樹脂改質材(C)中の未反応マレイン酸残基の量は通常、0.1重量%以上、好ましくは0.1〜1.0重量%、さらに好ましく

は0.2〜0.8重量%が望ましい。

[0065] M-PPが数平均分子量で30,000、マレイン酸1.1重量%の場合、ポリプロピレン分子鎖に3個のマレイン酸が結合していることになる。カルボジイミド基含有化合物(B)と反応させた後に、ポリプロピレン分子鎖に結合した3個のうちの1個が消滅した場合、プロピレン分子とカルボジイミド基含有化合物(B)は同一分子鎖になる。つまり、仕込みマレイン酸が1.1重量%であった場合、カルボジイミド基とマレイン酸は33%が反応する。未変性プロピレン重合体で希釈していない系であれば、未反応マレイン酸は0.6〜0.8重量%付近のものが望ましい。反応時に未変性のポリオレフィンを添加して、希釈して反応させている場合は、樹脂改質材濃度が低下するので、樹脂改質材としての能力は低下する傾向がある。

[0066] 本発明の樹脂改質材(C)は、樹脂改質材中に存在するカルボジイミド基が、カルボン酸、アミン、アルコール、チオール等の活性水素との反応性を有しつつ、ポリオレフィン系重合体の主鎖骨格を有していることから、活性水素を持つ極性基含有ポリマー(D)とポリオレフィン系重合体(E)との反応性相溶化剤として有効であり、ポリマーアロイの耐衝撃性を改良することができる。

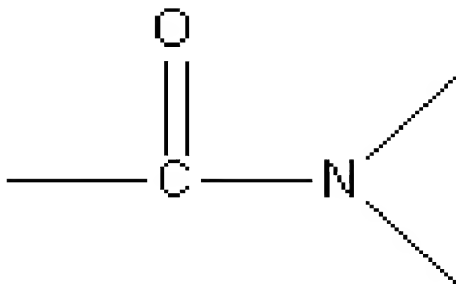
[0067] 本発明の樹脂改質材(C)は、樹脂改質材中に存在するカルボジイミド基がポリエステルカルボン酸と反応した場合、ポリエステルである極性基含有ポリマー(D)とポリオレフィン系重合体(E)との反応性相溶化剤となる。この場合、カルボジイミド基とカルボン酸により、アミド結合が発生する。

[0068] [化1]



[0069] 前記の樹脂改質材(C)は、数平均分子量1,000から1000,000のポリオレフィン系骨格を有し、カルボジイミド基とアミド結合を有するポリオレフィン系重合体である。このアミド結合は赤外吸収分析による吸収帯(1650cm<sup>-1</sup>付近)により確認できる。

[0070] [化2]



[0071] また本発明においては、カルボジイミド基の含量が、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(a)に対して過剰量である場合、樹脂改質材(C)中に未反応の遊離したカルボジイミド基含有化合物(B)が含有する。これが、極性基含有ポリマー組成物(F)の極性基含有ポリマー(D)を架橋させ、極性基含有ポリマー(D)とポリオレフィン系重合体(E)の海島相を相反転させることがある。

[0072] 極性基含有ポリマー(D)

本発明に使用される極性基含有ポリマー(D)は、樹脂改質材(C)中に存在するカルボジイミド基との反応性を有する活性水素を持つポリマーであり、カルボン酸、アミン、アルコール、チオール等に由来する基を持つポリマーである。具体的には、ポリエステル、ポリアミド、ポリ乳酸、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルスルホン(PES)、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン共重合体(ABS)、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアセタールなどのポリエーテルなどが挙げられる。本発明に使用される極性基含有ポリマー(D)としては、これらの1種単独でも、2種以上を使用してもよい。本発明においては、これらの中でも、ポリエステル、ポリアミド、エチレンビニルアルコール共重合体が好ましく用いられる。

[0073] ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、リサイクル用廃ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの芳香族系ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリ乳酸などの乳酸系樹脂、ポリヒドロキシアルカノエイト(PHA)、ポリブチレンサクシネート(PBS)、生分解性ポリエステル樹脂などを挙げることができる。また、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマーをポリエステルに含有しても良い。

[0074] ポリアミドとしては、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-10、ナイロン-12、ナイロ

ン-46等の脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳香族ポリアミドなどを挙げることができ、これらの中ではナイロン-6が好ましい。

[0075] エチレンビニルアルコール共重合体としては、エチレンに由来する重合単位を20〜50モル%、好ましくは25〜48モル%含有する共重合体が望ましい。これらは相当するエチレン・酢酸ビニル共重合体を常法によりケン化して製造することができる。

[0076] ポリアセタールとしては、ポリホルムアルデヒド(ポリオキシメチレン)、ポリアセトアルデヒド、ポリプロピオンアルデヒド、ポリブチルアルデヒドなどを挙げることができ、ポリホルムアルデヒドが特に好ましい。

[0077] 本発明で使用される極性基含有ポリマー(D)としては、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましく使用でき、また、環境対応で期待されるリサイクル用廃ポリエステルや、生分解性ポリエステルである乳酸系樹脂も好適に使用できる。以下に、環境対応で期待されるリサイクル用廃ポリエステルおよび生分解性ポリエステルについて説明する。

[0078] (リサイクル用廃ポリエステル)

リサイクル用廃ポリエステルとしては、リサイクル用廃ポリエチレンテレフタレート、再生ポリエチレンテレフタレート樹脂等を挙げることができ、使用済みポリエステル容器を回収し、異物を除去し、洗浄し、乾燥して得られる粒状乃至粉末状のポリエステルである。本発明における極性基含有ポリマー(D)としてリサイクルポリエステルを使用する場合には、単独で使用することもできるし、バージンのポリエステルとのブレンド物として用いることもできる。リサイクルポリエステルの固有粘度が低下している場合には、バージンのポリエステルとブレンドして用いることも可能であり、この場合、リサイクルポリエステル:バージンのポリエステルの配合比は、50:50乃至80:20の重量比にあることが好ましい。リサイクルポリエステルとしては、例えば、よのペットボトルリサイクル株式会社製、商品名、再生PETフレークがある。

[0079] (生分解性ポリエステル)

本発明の極性基含有ポリマー(D)として使用できる生分解性ポリエステルは、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族二価アルコール及び脂肪族二塩基酸、芳香族二塩基酸を種々組み合わせて製造できる生分解性を有する脂肪族ポリエステル類や、芳

香族ポリエステルに脂肪族多価カルボン酸や脂肪族多価アルコールなどの成分を共重合させ生分解性を付与した芳香族ポリエステル類を包含する。生分解性を有する脂肪族ポリエステル類としては、例えばポリ乳酸、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、及び $\beta$ -ヒドロキシ酪酸と $\beta$ -ヒドロキシ吉草酸とのコポリマー、ポリカプロラクトン等を挙げることができ、芳香族ポリエステル類としては、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレンブチレート(PBT)などをベースとした変性PETや変性PBT等が挙げられる。

[0080] 特に、ポリブチレンサクシネート及びポリブチレンサクシネートアジペート(商品名、バイオノーレ、昭和高分子社製)、ポリカプロラクトン(商品名、プラクセル、ダイセル社製)、変性PET(商品名、バイオマックス、デュポン社製)、変性PBT(商品名、エコフレックス、BASF社製)は、容易且つ安価に入手可能な点で好ましい。また、ポリ乳酸樹脂(商品名レイシア、三井化学社製)も市販の樹脂として入手可能である。

[0081] また、これらのポリエステル類は、ジイソシアネート等の結合剤によってポリマー鎖が延長されたものであってもよく、少量のトリメチロールプロパン、グリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類を共存させて、共重合されたものでもよい。

[0082] また、本発明における極性基含有ポリマー(D)は、1種単独でも2種以上の重合体を混合して使用してもよい。

[0083] オレフィン系重合体(E)

本発明に使用されるオレフィン系重合体(E)は、炭素数2〜20の $\alpha$ -オレフィンを主成分とする重合体であり、好ましくは炭素数2〜10の $\alpha$ -オレフィン、更に好ましくは2〜8の $\alpha$ -オレフィンを主成分とする重合体である。 $\alpha$ -オレフィンが主成分であればよく、オレフィン以外の他のモノマーとの共重合体であっても使用可能であり、他のモノマー成分は特に限定されない。

[0084] これらの $\alpha$ -オレフィンは、1種単独でも2種以上使用してもよく、コモノマーとなる $\alpha$ -オレフィンの含有量は、通常50モル%以下であり、好ましくは40モル%以下、更に好ましくは30モル%以下である。本発明においては、エチレン、プロピレン、1-ブテ

ン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンの単独重合体または共重合体を好ましく用いることができ、これらの中でも良好な耐衝撃性が得られる点で、エチレン系の重合体が好ましく、エチレンと炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体が特に好ましい。また、本発明におけるオレフィン系重合体(E)は、1種単独でも2種以上の重合体を使用してもよい。

[0085] 本発明におけるオレフィン系重合体(E)は、樹脂およびエラストマーのいずれの形態でも好適に使用できる。また製造にあたっては、従来から公知のいずれの方法によっても行うことができ、例えば、チタン系触媒、バナジウム系触媒、メタロセン触媒などを用いて重合することができる。アイソタクチック構造、シンジオタクチック構造の両者ともに使用可能であり、立体規則性についても特段の制限はない。市販の樹脂をそのまま利用することも可能である。

[0086] 本発明におけるオレフィン系重合体(E)の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリメチルペンテン、ポリメチルブテンなどのオレフィン単独重合体、エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体、プロピレン-エチレン- $\alpha$ -オレフィン三元共重合体などのオレフィン共重合体などを挙げることができ、この中でもポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-1-ブテンランダム共重合体、エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体が好ましい。

[0087] 尚、オレフィン系重合体(E)として、弾性を持つエラストマーを採用した場合には、極性基含有ポリマー(D)とオレフィン系重合体(E)とのポリマーアロイにおける耐衝撃性改良効果は大きく、得に低温耐衝撃性を大幅に改善することができる。

[0088] 以下に、オレフィン系重合体(E)の一例として使用できるエチレン系重合体について説明する。オレフィン系重合体(E)としてエチレン系共重合体を用いる場合、エチレン含量は通常50-98モル%、好ましくは50-97モル%、更に好ましくは55-95モル%である。エチレン含量がこの範囲にあれば、極性基含有ポリマー組成物(F)の耐衝撃改質効果に優れる。

- [0089] また、エチレン系重合体の密度は、通常、 $0.860\sim 0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 、好ましくは $0.860\sim 0.910\text{g}/\text{cm}^3$ であり、更に好ましくは $0.860\sim 0.900\text{g}/\text{cm}^3$ である。ASTM D1238による $190^\circ\text{C}$ 、 $2.16\text{kg}$ 荷重で測定したメルトフローレート(MFR)は、通常 $0.01\sim 500\text{g}/10\text{分}$ 、好ましくは $0.05\sim 200\text{g}/10\text{分}$ 、更に好ましくは $0.1\sim 100\text{g}/10\text{分}$ である。密度およびMFRがこの範囲にあれば、極性基含有ポリマー組成物(F)の耐衝撃改質効果に優れる。
- [0090] 本発明で利用できるエチレン系重合体の結晶化度は、通常50%以下、好ましくは30%以下、さらに好ましくは20%以下である。結晶化度がこの範囲にあれば、極性基含有ポリマー組成物(F)の耐衝撃改質効果に優れる。
- [0091] また、エチレン系重合体の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した数平均分子量( $M_n$ )は、エチレンプロピレン共重合体(エチレン70モル%)換算で、通常 $5,000\sim 1,000,000$ 、好ましくは $8,000\sim 500,000$ 、更に好ましくは $10,000\sim 200,000$ であり、分子量分布( $M_w/M_n$ )は通常、20以下、好ましくは10以下、更に好ましくは3以下である。尚、数平均分子量は、エチレン系ポリオレフィンにおいては、モノマー量が10モル%以下であればポリエチレン換算、10モル%を超える場合はエチレンプロピレン換算(エチレン含量70モル%を基準物質とする)で求めることが可能である。
- [0092] カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)として変性されたポリプロピレン、極性基含有ポリマー(D)として耐熱性が低いポリエチレンテレフタレートやポリ乳酸、ポリオレフィン系重合体(E)としてポリプロピレンを採用すると、樹脂改質材(C)による極性基含有ポリマー組成物(F)の耐衝撃性改良効果のみならず、加えて、耐熱性も改善することができる。
- [0093] 3メチルブテン-1などを重合し、これを結晶化核剤にした高結晶化ポリプロピレンは、一般のホモのポリプロピレンよりも高耐熱性であるので、このようなポリプロピレンは、オレフィン系重合体(E)として好ましい。
- [0094] その他、高立体規則性ポリプロピレン、高分子量ポリプロピレン、各種結晶化核剤を含有するポリプロピレンでも同様に、高耐熱性のポリプロピレンとなるのでポリオレフィン系重合体(E)として好ましい。

- [0095] 以下に、オレフィン系重合体(E)の一例として使用できるプロピレン系重合体について説明する。オレフィン系重合体(E)としてプロピレン系共重合体を用いる場合、プロピレン含量は通常60モル%以上、好ましくは70〜100モル%、更に好ましくは80〜100モル%である。プロピレン含量がこの範囲にあれば、極性基含有ポリマー組成物(F)の耐衝撃改質、耐熱性改質効果に優れる。
- [0096] また、プロピレン系重合体の密度は、通常、 $0.860\sim 0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 、好ましくは $0.890\sim 0.910\text{g}/\text{cm}^3$ であり、更に好ましくは $0.895\sim 0.910\text{g}/\text{cm}^3$ である。ASTM D1238による230℃、2.16kg荷重で測定したメルトフローレート(MFR)は、通常 $0.01\sim 500\text{g}/10\text{分}$ 、好ましくは $0.05\sim 200\text{g}/10\text{分}$ 、更に好ましくは $0.4\sim 100\text{g}/10\text{分}$ である。密度およびMFRがこの範囲にあれば、極性基含有ポリマー組成物(F)の耐衝撃改質効果、耐熱性改質効果に優れる。
- [0097] 本発明で使用できるプロピレン系重合体の結晶化度は、通常50%以上、好ましくは60%以上、さらに好ましくは70%以上である。結晶化度がこの範囲にあれば、極性基含有ポリマー組成物(F)の耐衝撃改質、耐熱性改質効果に優れる。
- [0098] また、プロピレン系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した数平均分子量(Mn)は、プロピレン換算で、通常5,000〜1,000,000、好ましくは8,000〜500,000、更に好ましくは10,000〜200,000であり、分子量分布( $M_w/M_n$ )は通常、20以下、好ましくは10以下、更に好ましくは3以下である。
- [0099] 本発明のオレフィン系重合体(E)は、本発明の目的を損なわない範囲で、混合できる他の樹脂あるいは重合体を配合することができる。
- [0100] 配合する他の樹脂あるいは重合体としては未変性ポリオレフィン、ビニル系樹脂、ポリスチレン、ポリアミド、アクリル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS)、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合ゴム、共役ジエン系ゴム、スチレン系ゴム、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は1種または二種以上を含有させることができ、好ましくはスチレン系ゴムであり、具体的にはスチレン・ブタジエン・スチレン系のSBSラバー、スチレン・ブタジ

エン・ブチレン・スチレン系のSBBSラバー、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン系のSEBSラバー、さらにそれらを酸・塩基等で変性した、マレイン化変性SEBS、マレイン化変性SBBS、イミノ変性SEBS、イミノ変性SBBSであり、さらに好ましくはスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン系のSEBSおよびスチレン・ブタジエン・ブチレン・スチレン系のSBBSをイミノ変性したものが望ましい。

[0101] また、本発明の極性基含有ポリマー組成物(F)には、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の軟化剤、粘着付与剤、老化防止剤、加工助剤、密着性付与剤、無機充填剤、ガラス繊維等の無機繊維、アクリル繊維、PET繊維、PEN繊維、ケナフ、植物繊維等の有機繊維、有機フィラー、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、ブルーミング防止剤等を添加することも可能である。

[0102] また、本発明のポリオレフィン系重合体(E)には、本発明の目的を損なわない範囲で、公知のプロセス安定剤、耐熱安定剤、耐熱老化剤、ガラス繊維等の無機繊維、アクリル繊維、PET繊維、PEN繊維、ケナフ、植物繊維等の有機繊維、フィラー等を添加することも可能である。

[0103] 極性基含有ポリマー組成物(F)

本発明の極性基含有ポリマー組成物(F)は、樹脂改質材(C)を通常、1〜30重量%、好ましくは2〜30重量%、更に好ましくは3〜25重量%、極性基含有ポリマー(D)を通常、99〜20重量%、好ましくは80〜25重量%、更に好ましくは70〜30重量%、ポリオレフィン系重合体(E)を通常0〜80重量%、好ましくは5〜60重量%、更に好ましくは10〜50重量%含有してなる組成物である。但し、(C)、(D)及び(E)の合計は100重量%である。

[0104] (極性基含有ポリマー組成物(F)の製造方法)

本発明の極性基含有ポリマー組成物(F)の製造方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を採用できる。例えば、樹脂改質材(C)、極性基含有ポリマー(D)、ポリオレフィン系重合体(E)、あるいは更に必要に応じ配合される樹脂および添加剤等を一括で、または逐次に熔融混練する方法が挙げられる。熔融混練する方法としては、例えば、樹脂組成物(F)の各成分をドライブレンドした後、一軸もしくは二軸の押出機、バンバリーミキサー、タンブラーやヘンシェルミキサー、ロール、各種ニーダ

一等で熔融混練する方法などが挙げられ、工業的には押出機が好適に用いられる。熔融混練する温度については、樹脂改質材(C)、極性基含有ポリマー(D)、ポリオレフィン系重合体(E)が熔融していれば特に制限はないが、通常180〜400℃、好ましくは200〜280℃の温度範囲で実施するのが一般的である。

[0105] (極性基含有ポリマー組成物(F)の成形方法)

本発明の極性基含有ポリマー組成物(F)の成形方法は公知公用の方法を用いることができる。たとえば、以下のような方法を用いて成形することができる。

(1) 押出成形 押出成形においては、本発明に係る組成物を、一般的なTダイ押出成形機で成形する。この方法により、フィルムやシートを成形することができる。

(2) 射出成形 射出成形においては、本発明に係る組成物のペレットを熔融軟化させて金型に充填し、成形サイクル20〜90秒で成形する。

(3) ブロー成形 (射出ブロー成形、延伸ブロー成形、ダイレクトブロー成形)

たとえば、射出ブロー成形においては、本発明に係る組成物のペレットを、一般的な射出ブロー成形機で熔融して金型に充填することにより、予備成形体を得る。得られた予備成形体をオープン(加熱炉)中で再加熱した後に、一定温度に保持された金型内に入れて、圧力空気を送出してブローすることによりブローボトルを成形することができる。

(4) 真空成形・真空圧空成形 上記(1)の押出成形と同様の方法により成形したフィルムやシートを、予備成形体とする。得られた予備成形体を加熱して、一旦、軟化させた後、一般的な真空成形機を用いて、一定温度に保持された金型内で、真空成形、又は、真空圧空成形することにより、成形物を成形することができる。

(5) 積層体成形 においては、上記(1)の押出成形の方法で得たフィルムやシートを他の基材と接着剤や熱でラミネーションする方法や、上記(1)の押出成形の方法と同様の方法でTダイから熔融樹脂を直接、紙、金属、プラスチックなどの基材上へ押出す押出ラミネーション法、本発明の樹脂組成物などを別の押出機で各々熔融し、ダイヘッドで合流させて同時に押し出す共押出法、これらを組み合わせた共押出ラミネーションなどの方法で積層成形体を得ることができる。

(6) テーパーン成形 においては、上記(1)の押出成形と同様の方法により成形し

たフィルムやシートを特定の幅にスリットし、ポリ乳酸系樹脂の場合、60℃～140℃の温度範囲で一軸に熱延伸し、場合によってはさらに80℃～160℃の温度範囲で熱固定することで成形物を成形することができる。

(7) 糸成形においては、ポリ乳酸系樹脂の場合、押出機を用い150～240℃の温度で熔融させ紡糸口金から吐出させる熔融紡糸法により糸を得ることができる。所望によっては60℃～100℃の温度範囲で一軸に熱延伸し、場合によってはさらに80℃～140℃の温度範囲で熱固定することで糸を成形することができる。

(8) 不織布成形不織布成形においては、スパンボンド法またはメルトブローン法により成形体を成形することができる。スパンボンド法では、上記(7)の糸成形と同様の方法で、多孔の紡糸口金を通し熔融紡糸し、紡糸口金の下部に設置したエアーサックを用いて延伸しウェブを形成し、捕集面に堆積させ、さらにこれをエンボスロールと平滑ロールにて圧着、熱融着させることで不織布を得ることができる。メルトブローン法では、多孔の紡糸口金を通し吐出された熔融樹脂が加熱気体吹出口から吹き出される高速度の加熱気体と接触して微細なファイバーに繊維化され、さらに移動支持体上に堆積されることで不織布を得ることができる。

[0106] (極性基含有ポリマー組成物(F)の射出成形品物性)

樹脂改質材(C)を1～30重量%、極性基含有ポリマー(D)を99～20重量%、オレフィン系重合体(E)を0～80重量%含有してなる樹脂組成物において、モルフォロジーが海島構造であり、島相の径は通常、0.1～50  $\mu\text{m}$ であり、好ましくは0.1～30  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.1～20  $\mu\text{m}$ である。

[0107] 樹脂改質材(C)を添加することにより、極性基含有ポリマー(D)とオレフィン系重合体(E)との相容性が増し、極性基ポリマー組成物(F)中の島相の分散性が向上することにより、耐衝撃性、引っ張り伸び、などが向上する。

[0108] 特に、耐熱性の向上した極性基含有ポリマー(D)／オレフィン系重合体(E)を得る場合には、オレフィン系重合体(E)として、ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、アイソタクティックブロックポリプロピレンなどから選ばれる結晶化速度の速いポリオレフィン(Mw:5,000～1,000,000)を少なくとも1種用い、脂肪族ポリエステル樹脂としてポリ乳酸(Mw:2,000～1,000,000)を用いることが好ましい。

- [0109] オレフィン系重合体(E)としては、デカリン中135℃で測定した極限粘度( $[\eta]$ )は0.01～15dl/g、好ましくは0.1～10dl/gである。オレフィン系重合体(E)の種類は目的に応じて変更することができる。脂肪族ポリエステル耐衝撃性を向上させる場合には、DSCで測定したガラス転移点( $T_g$ )は0℃以下が好ましく、-30℃以下がより好ましい。脂肪族ポリエステルの耐熱性を向上させる場合にはポリエチレンの場合、DSCで測定した融点( $T_m$ )は70～130℃が好ましく、ポリプロピレンの場合、DSCで測定した融点( $T_m$ )は70～180℃が好ましく、さらに好ましくは100～170℃であり、より好ましくは120～160℃である。
- [0110] 特に、耐熱性を向上させる目的でオレフィン系重合体(E)としてポリプロピレンを使用する場合、立体規則性が高く広分子量分布であるポリプロピレンが好ましい。具体的には、23℃パラキシレンに不溶な成分(X)の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにより測定されるアイソタクチックペンタッド分率(mmmm分率)が97%以上であり、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる $M_w/M_n$ で表される分子量分布が6～20であるポリプロピレンが好ましい。
- [0111] また、本発明の極性基含有ポリマー組成物(F)には、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の可塑剤、粘着付与剤、老化防止剤、加工助剤、密着性付与剤、無機充填剤、ガラス繊維等の無機繊維、アクリル繊維、PET繊維、PEN繊維、ケナフ、植物繊維等の有機繊維、有機フィラー、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、ブルーミング防止剤等を添加することも可能である。
- [0112] 各種添加剤としては可塑剤、粘着付与剤、加工助剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、難燃剤、内部離型剤、無機添加剤、帯電防止剤、表面ぬれ改善剤、焼却補助剤、顔料、染料、核化剤、滑剤、ブルーミング防止剤、天然物、無機充填剤、ガラス繊維等の無機繊維、アクリル繊維、PET繊維、PEN繊維、ケナフ、植物繊維等の有機繊維、有機フィラー、等を挙げることができ、好ましくは可塑剤が挙げられる。具体的な可塑剤としてはトリアセチン、トリエチレングリコールジアセテート、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル、ジブチルセバケートが挙げられる。
- [0113] また、Tダイ押出成形では、フィルム、シートのブロッキング防止やすべり性を改良

するために、無機添加剤や滑剤(脂肪族カルボン酸アミド類)を添加することもできる。

無機添加剤としては、シリカ、マイカ、タルク、ガラス繊維、ガラスビーズ、カオリン、カオリナイト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化マグネシウム、ワラストナイト、炭素繊維、ケイ酸カルシウム繊維、マグネシウムオキシサルフェート繊維、チタン酸カリウム繊維、亜硫酸カルシウム、ホワイトカーボン、クレー、モンモリロナイト、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられ、特にマイカ、タルク、ガラス繊維、炭素繊維、炭酸カルシウムが好適である。これ等是一種又は二種以上の混合物として用いる事もできる。特に無機添加剤としてガラス繊維を用いることにより、樹脂組成物の耐熱性向上が期待できる。また、有機添加剤としては、デンプン及びその誘導体、セルロース及びその誘導体、パルプ及びその誘導体、紙及びその誘導体、小麦粉、おから、ふすま、ヤシ殻、コーヒー糟、タンパク、可塑剤としてフタル酸系、脂肪族多塩基酸系、グリセリン系、クエン酸系、グリコール系、オレフィン系の低分子量体、有機繊維としてポリエチレンテレフタレート繊維、ポリエチレンナフタレート繊維、アラミド繊維等が挙げられる。特に可塑剤を用いることにより、脂肪族ポリエステル(A)のガラス転移点(Tg)が低下するため、耐熱性、耐衝撃性、延性などの向上が期待できる。また、有機繊維を用いることにより、耐熱性向上が期待できる。これらは一種又は二種以上の混合物として用いる事もできる。

[0114] これら各種添加剤の添加量は、本発明の目的を損なわない範囲内で用途に応じて、樹脂改質材(C)を1〜30重量%、極性基含有ポリマー(D)を99〜20重量%、オレフィン系重合体(E)を0〜80重量%含有してなる樹脂組成物において、0.1〜30重量%であることが好ましい。

[0115] (用途)

本発明の樹脂改質材(C)は、種々の極性基含有ポリマー(D)に対する反応性を有しつつ、ポリオレフィン主鎖を持つ設計であることから、極性基含有ポリマー(D)とオレフィン系重合体(E)間の反応性相溶化剤として有効であり、得られた極性基含有ポリマー組成物(F)は、耐衝撃性、特に低温での耐衝撃性が大幅に改善されたものである。また、極性基含有ポリマー組成物(F)により射出成形等の成形を行った場合に

は、成形品表面がささくれたり荒れたりすることなく、平滑な表面を持つ成形品を得ることが可能となる。本発明の極性基含有ポリマー組成物(F)から得られる成形品は特に限定されないが、例えば、自動車部品、家電材料部品、電気・電子部品、建築部材、土木部材、農業資材および日用品、各種フィルム、通気性フィルムやシート、一般産業用途及びレクリエーション用途に好適な発泡体、糸やテキスタイル、医療又は衛生用品などの各種用途に利用することができ、好ましくは耐熱性、耐衝撃性が必要とされる自動車材料部品、家電材料部品、電気・電子材料部品に利用することができる。具体的には、自動車部品材料用途では、フロントドア、ホイールキャップなどのこれまで樹脂部品が用いられている部品への展開、ガソリントank、家電材料部品用途ではパソコン、ヘッドホンステレオ、携帯電話などの製品の筐体部品への展開、電気・電子部品では、反射材料フィルム・シート、偏光フィルム・シートへの展開、土木資材ではコンテナ、パレット、杭等が挙げられる。

[0116] また、極性基含有ポリマー組成物(F)により射出成形等の成形を行った場合には、樹脂改質材(C)が存在しているので、成形品表面が荒れたりすることなく、平滑な表面を持つ成形品を得ることが可能となる。また、ポリ乳酸の割合が多ければ植物由来樹脂の成形品となる。これは、近年、環境対応の材料として注目を集めており、好適である。

[0117] 本発明の極性基含有ポリマー組成物(F)から得られる成形品は特に限定されないが、例えば、自動車内装材料、家電製品筐体等の各種成形品を成形することができ、好適に使用可能である。

[0118] 極性基含有ポリマー組成物(F)は樹脂の組み合わせにより以下の物性が、発現する。

[0119] 各物性の試験方法は以下に従う。

a) アイゾッド耐衝撃性試験(ASTM D-256に従う。23℃雰囲気下)

b) 引張り伸び試験(ASTM D-638に従う。23℃雰囲気下。引張り速度10mm/分、チャック間64mm)

c) HDT耐熱性試験(ASTM D-648に従う。荷重4. 6kg/cm<sup>2</sup>)

ポリ乳酸とポリプロピレン系樹脂の組み合わせであれば、通常、アイゾッド耐衝撃性

試験で50J/m以上、引張り伸び試験で10%以上、HDTで40℃以上である。

[0120] ポリ乳酸とポリプロピレン系樹脂とエラストマー樹脂の組み合わせ、又は、ポリ乳酸とエラストマー樹脂の組み合わせであれば、通常、アイゾッド耐衝撃性試験で60J/m以上、引張り伸び試験で20%以上、HDTで40℃以上である。

[0121] これらの組み合わせにおいて、好ましくは、アイゾッド耐衝撃性試験で60～300J/m、引張り試験で50～300%、HDTで50～150℃、ある。

### 実施例

[0122] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれら実施例になんら制約されるものではない。

[0123] (実施例および比較例において使用した物質)

実施例及び比較例において使用した物質を以下に示す。

[0124] 尚、メルトフローレート(MFR)はASTM D1238に従い、190℃、荷重2.16kgの条件で、ポリプロピレンとスチレンーブタジエンーブチレンスチレン重合体(SEBS)のみは、230℃、荷重2.16kgの条件で測定した。数平均分子量(Mn)はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。数平均分子量は、エチレン系ポリオレフィンにおいて、コモノマー量が10モル%以下であればポリエチレン換算、10モル%を超える場合はエチレンプロピレン換算(エチレン含量70モル%を基準)により求めた。商品として入手したマレイン酸変性ポリプロピレン(A-5)においては、ポリプロピレン換算により求めた。

[0125] EB-1 :エチレン・1-ブテン共重合体

(エチレン含量:83.0モル%、密度:0.864g/cm<sup>3</sup>、

MFR:4g/10分、Mn:30,000)

EB-2 :エチレン・1-ブテン共重合体

(エチレン含量:83.0モル%、密度:0.864g/cm<sup>3</sup>、

MFR:35g/10分、Mn:60,000)

EB-3 :EB-1とEB-2の1:1重量比によるブレンド

EB-4 :エチレン・1-ブテン共重合体

(エチレン含量:81.0モル%、密度:0.861g/cm<sup>3</sup>、

MFR:0.5g/10分)

PO-1 :線状低密度ポリエチレン

(エチレン含量:98.0モル%、密度:0.925g/cm<sup>3</sup>、

MFR:2g/10分)

PO-2 :エチレン・1-オクテン共重合体

(エチレン含量:84.0モル%、密度:0.865g/cm<sup>3</sup>、

MFR:13g/10分)

PO-3 :線状低密度ポリエチレン

(エチレン含量:97.5モル%、密度:0.920g/cm<sup>3</sup>、

MFR:2g/10分)

PO-4 :線状低密度ポリエチレン

(エチレン含量:94.0モル%、密度:0.903g/cm<sup>3</sup>、

MFR:4g/10分)

PP-1 :ポリプロピレン(ブロックPP)

(商品名:J736A、三井化学社製、MFR:25g/10分)

PP-2 :ポリプロピレン(ホモPP)

(商品名:B101、三井化学社製、MFR:0.7g/10分)

SEBS :スチレンーブタジエンーブチレンーすチレン重合体

(商品名:H1062、旭化成ケミカルズ社製、

St 18wt%、MFR:4.5g/10分)

タルク : タルク

(商品名:XE71、日本タルク社製)

カルボジイミド基含有化合物(B):ポリカルボジイミド

(日清紡績株式会社製、HMF-8CA(商品名:カルボジライト))

PET :ポリエチレンテレフタレート樹脂

(極限粘度(intrinsic viscosity)[ $\eta$ ]:0.658dl/g、

密度:1.377g/cm<sup>3</sup>)

廃PET :廃ポリエチレンテレフタレート樹脂

(よのペットボトルリサイクル株式会社製、商品名:再生PETフレーク)

PLA :ポリ乳酸

(三井化学社製、商品名:LACEA-H100、

MFR:8g/10分)

[0126] (各種測定・評価方法)

本実施例等においては、以下の方法に従って測定・評価を実施した。

[0127] <数平均分子量>

ポリオレフィン(a-1)のマレイン化を実施した場合、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)でポリオレフィン(a-1)の数平均分子量(Mn)の測定を行った。数平均分子量は、モノマー量が10モル%以下であればポリエチレン換算、10モル%を超える場合はエチレンプロピレン換算(エチレン含量:70モル%を基準)により求めた。

[0128] また、得られた数平均分子量を用いて、マレイン酸(a-2)モル数/ポリオレフィン(a-1)分子鎖モル数のモル比計算を行った。この値が小さいほど、押出し変性にて架橋しにくく、トルクが低く、製造しやすい。

[0129] <仕込み量、仕込み比>

カルボジイミド基含有化合物(B)として、日清紡績株式会社製H MV-8CA(商品名:カルボジライト)を採用し、カルボジイミド当量278gとし、以下の計算を実施した。

[0130] i) カルボジイミド基含有化合物(B)/マレイン酸(mol比)

ii) ポリオレフィン(a-1)に対する極性基仕込み含量

カルボジイミド基/樹脂(mmol/ポリオレフィン(A)100g)

iii) 樹脂改質材(C)中に含まれる極性基含量

カルボジイミド基/樹脂(mmol/樹脂改質材(C)100g)

[0131] <メルトフローレート(MFR)>

ASTM D1238-65Tに従い測定した。

[0132] 樹脂改質材(C)のMFRについては、190℃、2.16Kg荷重の条件で測定した。

[0133] <耐衝撃性試験>

極性基含有ポリマー組成物(F)を射出成形し、ASTM-D256に従い測定した。

試験温度は23℃、−10℃、−40℃で行い、NB(non break)とB(break)が混ざった結果においては、平均値を測定値として採用した。NBは試験後に、試験片が2つに割れていない状態であり、Bは試験後に、試験片が2つに割れた状態を示す。

[0134] 成形温度、金型条件、成形機は、使用する樹脂により以下の通りに行った。

[0135] 実施例1、4〜8、比較例1、3、5〜6のPETアロイでは270℃、120℃40秒。

[0136] 使用射出成形機(日精樹脂工業株式会社製PS20E5ASE)

実施例2、比較例2の廃PETアロイでは270℃、40℃20秒。

[0137] 使用射出成形機(東芝機械株式会社製IS55EPN)

実施例3、比較例4のPLAアロイでは200℃、40℃20秒。

[0138] 使用射出成形機(東芝機械株式会社製IS55EPN)

[0139] <射出成形品表面の評価>

射出成形品のASTM-D256に準ずる耐衝撃性試験片の表面を目視し、以下のよう

に評価を行った。

表面が平滑であり、ささくれが目視で観察できない場合 :○

ささくれが観察される場合は :×

[0140] <カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A-1)の製造>

エチレン・1-ブテン共重合体(エチレン含量:83.0モル%、密度:0.864g/cm<sup>3</sup>、MFR(190℃、2.16Kg荷重):3.6g/10分、Mn:30,000、以下EB-1と略)50重量部と、エチレン・1-ブテン共重合体(エチレン含量:83.0モル%、密度:0.864g/cm<sup>3</sup>、MFR(190℃、2.16Kg荷重):35g/10分、Mn:60,000、以下EB-2と略)50重量部の1:1のブレンドペレット品(以下EB-3と略)に対して、無水マレイン酸(MAHと略称)0.25重量部、過酸化物として2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3(商品名:パーヘキシン25B、日本油脂製)を0.015重量部を混合し、シリンダー温度250℃に設定した30mmφ二軸押出機を用いてグラフト変性をおこなった。これにより、マレイン酸とポリオレフィン鎖の仕込み重量比が0.25のカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A-1)を得た。

[0141] <カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A-2)〜(A-4)の製造>

使用するポリオレフィンの種類と無水マレイン酸の量を変えた以外は、(A-1)と同

様の方法でカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A-2)〜(A-4)を製造した。樹脂改質材(C)を製造するための配合処方を表1に示す。

[0142] <樹脂改質材(C-1)の製造>

得られた(A-1) 100重量部に対して、カルボジイミド基含有化合物(B)(日清紡績株式会社製ポリカルボジイミド、商品名:カルボジライトH MV-8CA)6.54重量部(分子量を2500として計算した場合の、ポリカルボジイミド鎖モル数:A-1(MPO-1(マレイン酸変性ポリオレフィン))中の無水マレイン酸モル数=1:1)を、シリンダー温度250℃に設定した30mmφ二軸押出機にて熔融混練し、カルボジイミド基含有量30mmol/100gの樹脂改質材(C-1)を得た。

[0143] 得られた樹脂改質材(C-1)は、薄黄色半透明のペレットであり、MFR(190℃、2.16kg荷重)は1.1g/10分であった。尚、IR分析によるマレイン酸ピークが消失していたことから、反応率は100%であった。樹脂改質材(C)を製造するための配合処方を表1に示す。

[0144] <樹脂改質材(C-2)〜(C-6)の製造>

上記(C-1)と同様の方法で樹脂改質材(C)を製造した。

[0145] <樹脂改質材(C-7)の製造>

カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)として、マレイン酸変性ポリプロピレン、(A-5)(Mn:30,000、極限粘度[η]:0.8dl/g、MAH 1.1wt%)(以下、マレイン酸で変性される前のポリプロピレンは(PP-0)、マレイン酸で変性されたポリプロピレンは(A-5)と略)を入手した。

この(A-5) 100重量部に対して、カルボジイミド基含有化合物(B)(日清紡績株式会社製ポリカルボジイミド、商品名:カルボジライトH MV-8CA)8.8重量部を、シリンダー温度250℃に設定した30mmφ二軸押出機にて熔融混練し、カルボジイミド基含有量26mmol/100gの樹脂改質材(C-7)を得た。

[0146] 得られた樹脂改質材(C-7)は、薄黄色のペレットであり、MFR(230℃、2.16kg荷重)は8g/10分であった。尚、IR分析によるマレイン酸ピークが1/3消失していたことから、マレイン酸の反応率は33%である。樹脂改質材(C)を製造するための配合処方を表1に示す。

[0147] <樹脂改質材(C-8)の製造>

(A-5) 75重量部に対して、プロピレン重合体(三井化学製ホモPP、商品名:B101、230℃MFR、2.16kg荷重:0.7g/10分、極限粘度 $[\eta]$ :3.2dl/g、以下PP-2と略)25重量部とカルボジライトHMOV-8CA、6.6重量部を、シリンダー温度250℃に設定した30mm $\phi$ 二軸押出機にて熔融混練し、カルボジイミド基含有量20mmol/100gの樹脂改質材(C-8)を得た。

[0148] 得られた樹脂改質材(C-8)は、薄黄色のペレットであり、MFR(230℃、2.16kg荷重)は8.5g/10分であった。尚、IR分析によるマレイン酸ピークが1/3消失していたことから、マレイン酸の反応率は33%であった。

樹脂改質材(C)を製造するための配合処方を表1に示す。

[0149] 樹脂改質材(C-8)は、プロピレン重合体による希釈率0%。樹脂改質材(C-7)は、プロピレン重合体による希釈率25%であり、希釈率の違いがある樹脂改質材の製造法である。希釈率が多いと樹脂改質材濃度が低下し、また、樹脂改質材製造時の熱履歴に起因するプロピレン重合体の低分子化が起こるので、極性基含有ポリマー組成物(F)としての耐衝撃性効果が低下する傾向がある。また、マレイン酸変性ポリプロピレンを原料とした樹脂改質材製造において、製造後の樹脂改質材分子中には、マレイン酸は少ないより、多いほうが、極性が高い樹脂改質材であるために、極性基含有ポリマー(D)とオレフィン系重合体(E)の樹脂改質材としては好ましい。

[0150] <樹脂改質材(C9-C10)の製造>

樹脂改質材(C)を作成するにあたり、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)を製造する段階を踏まず、ポリオレフィン、不飽和カルボン酸、カルボジイミド基含有化合物(B)を、表2に示す配合処方にて一括で反応させて樹脂改質材(C)を製造した。実施例1と同様に二軸押出機にて熔融混練し、シリンダー温度は250℃に設定した。

一括反応にて得られた樹脂改質材(C)は、茶色に変色したペレットであった。

[0151] (実施例1)

樹脂改質材(C-1) 20重量部に対して、極性基含有ポリマー(D)としてポリエチレンテレフタレート樹脂(極限粘度 $[\eta]$ :0.658dl/g、密度:1.377g/cc、以下PET

と略)60重量%と、オレフィン系重合体(E)としてエチレン・1-ブテン共重合体(エチレン含量:81.0モル%、密度:0.861g/cm<sup>3</sup>、MFR(190℃ 2.16Kg荷重):0.5g/10分、以下EB-4と略)20重量%を、シリンダー温度280℃に設定した30mm φ二軸押出機にて熔融混練し、極性基含有ポリマー組成物(F)のペレットを製造した。得られた極性基含有ポリマー組成物(F)を280℃で射出成形し、IZOD片にて常温および低温(23℃、-40℃)耐衝撃性を測定した。

- [0152] 上記で得られた樹脂改質材(C-1)は、極性基含有ポリマーとの反応性を有しつつ、ポリオレフィン系重合体の主鎖骨格を有していることから、EB-4とPET間の反応性相溶化剤(ポリエステル/ポリオレフィンアロイ用反応性相溶化剤)として機能し、-40℃という低温においても、耐衝撃性がかなり良好な組成物として得ることができた。極性基含有ポリマー組成物(F)の配合処方および測定結果を表3に示す。

- [0153] (実施例2-8)

上記実施例1と同様の方法で極性基含有ポリマー組成物(F)を製造した。

- [0154] 測定結果を表3に示す。

- [0155] (実施例9)

樹脂改質材(C-7) 5重量部に対して、極性基含有ポリマー(D)としてポリ乳酸(L ACEA H100 三井化学製、190℃MFR、2.16kg荷重:8g/10分、以下PLAと略)50重量%と、ポリオレフィン系重合体(E)としてポリプロピレン(三井化学製ブロックPP、商品名:J736A、230℃MFR、2.16kg荷重:25g/10分、以下PP-1と略)50重量%、スチレン-ブタジエン-ブチレン-スチレン重合体(旭化成ケミカルズ社製、商品名:H1062、St 18wt%、230℃MFR、2.16kg荷重:4.5g/10分、以下SEBSと略)10重量%、タルク(日本タルク社製、商品名:XE71)10重量%を、シリンダー温度200℃に設定した30mm φ二軸押出機にて熔融混練し、極性基含有ポリマー組成物(F)のペレットを製造した。得られた極性基含有ポリマー組成物(F)を210℃で射出成形し、IZOD片にて常温(23℃)耐衝撃性、HDTによる樹脂改質材(0.45MPa、1/4インチ厚試験片)を測定した。

- [0156] 上記で得られた樹脂改質材(C-7)は、極性基含有ポリマーとの反応性を有しつつ、ポリオレフィン系重合体の主鎖骨格を有していることから、PPとPLA間の反応性樹

脂改質材(ポリエステル／ポリオレフィンアロイ用反応性樹脂改質材)として機能し、耐衝撃性が良好な組成物として得ることができた。なお、

また、耐衝撃性のみならず、HDT耐熱性も87℃であり、樹脂改質材なし(比較例8)(58℃)より改良されており、良好であった。

[0157] 極性基含有ポリマー組成物(F)の配合処方および測定結果を表3に示す。

[0158] (実施例10)

上記実施例9と同様の方法で極性基含有ポリマー組成物(F)を製造した。

[0159] 上記で得られた樹脂改質材(C-8)は、極性基含有ポリマーとの反応性を有しつつ、ポリオレフィン系重合体の主鎖骨格を有していることから、PPとPLA間の反応性相溶化剤(ポリエステル／ポリオレフィンアロイ用反応性相溶化剤)として機能し、耐衝撃性が良好な組成物として得ることができた。また、耐衝撃性のみならず、HDT耐熱性(0.45MPa、1／4インチ厚試験片)も78℃であり、樹脂改質材なし(比較例8)(58℃)より改良されており、良好であった。

[0160] 切片を光学顕微鏡にて観察したところ、PLAが島相、PPが海相となっており、島相の大きさはおよそ5μm以下であった。

[0161] 極性基含有ポリマー組成物(F)の配合処方および測定結果を表3に示す。

[0162] (比較例1～2)

得られた樹脂改質材(C-9～C10)を使用し、極性基含有ポリマー(D)、オレフィン系重合体(E)の種類、配合比率を表4に示すように変えて、実施例1と同様にして極性基含有ポリマー組成物(F)を製造した。得られた極性基含有ポリマー組成物(F)の耐衝撃強度の測定結果を表4に示す。

[0163] 樹脂改質材(C)を一括反応により得た場合には、極性基含有ポリマーと反応する基を有するポリオレフィンの骨格を有していないことから、極性基含有ポリマー組成物(F)としたポリマーアロイの耐衝撃強度、特に低温での衝撃強度が劣っていた。

[0164] (比較例3～4)

実施例1で得られたカルボジイミド基と反応する基を有する(A)である(A-1)を使用し、樹脂改質材(C-1)を製造することなく、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A-1)、カルボジイミド基含有化合物(B)、極性基含有ポリマー(D)、

オレフィン系重合体(E)の種類、配合比率を表4に示すように変えて、実施例1と同様にして極性基含有ポリマー組成物(F)を製造した。得られた極性基含有ポリマー組成物(F)の耐衝撃強度の測定結果を表4に示す。

[0165] 樹脂改質材(C)を製造していないことから、極性基含有ポリマーと反応する基を有するポリオレフィンの骨格を有していないため、極性基含有ポリマー組成物(F)としたポリマーアロイの耐衝撃強度、得に低温での衝撃強度が劣っていた。

[0166] (比較例5)

ポリオレフィン、不飽和カルボン酸、カルボジイミド基含有化合物(B)、極性基含有ポリマー(D)、オレフィン系重合体(E)を一括で溶融混合することにより、極性基含有ポリマー組成物(F)を製造しようと試みた。溶融混練温度は実施例1と同様に、280℃に設定した。各成分の配合比率を表4に示す。

[0167] 本比較例においては、樹脂改質材(C)を製造していないことから、ストランドは溶融張力がなく、極性基含有ポリマー組成物(F)を製造することができなかった。

[0168] (比較例6)

樹脂改質材(C)について、製造しなかった。表2に示すように、使用するポリオレフィンの種類を変え、マレイン化せず、またカルボジイミド基含有化合物とも反応させず、上記PO-4の線状低密度ポリエチレンを使用した。そして、上記実施例1と同様の方法で極性基含有ポリマー組成物(F)を製造した。

[0169] 測定結果を表4に示す。カルボジイミド含量／樹脂改質材(C)が0(mmol／100g)の組成であり、射出成形での試験片に相溶性が足りない為か、ささくれが観察された。

[0170] 更に、極性基含有ポリマー組成物(F)としたポリマーアロイの低温耐衝撃強度が劣っていた。

[0171] (比較例7)

樹脂改質材(C)なしで、極性基含有ポリマー(D)、オレフィン系重合体(E)の種類、配合比率を表4に示すように変えて、実施例9と同様にして極性基含有ポリマー組成物(F)を製造した。得られた極性基含有ポリマー組成物(F)の耐衝撃強度の測定結果を表4に示す。

[0172] 樹脂改質材(C)なしでは、表面にやや、でこぼこ感触があり、耐衝撃性、HDT耐熱性温度(0.45MPa、1/4インチ厚試験片)(58℃)がともに劣っていた。

[0173] (比較例8)

樹脂改質材(C)なしで、極性基含有ポリマー(D)、オレフィン系重合体(E)の種類、配合比率を表4に示すように変えて、実施例9と同様にして極性基含有ポリマー組成物(F)を製造した。得られた極性基含有ポリマー組成物(F)の耐衝撃強度、HDT耐熱性温度の測定結果を表4に示す。

[0174] 樹脂改質材(C)なしでは、表面にやや、でこぼこ感触があり、耐衝撃性、HDT耐熱性温度(0.45MPa、1/4インチ厚試験片)(58℃)がともに劣っていた。

[0175] 切片を光学顕微鏡にて観察したところ、PLAが島相、PPが海相がとなっており、島相の大きさはおよそ10  $\mu$ m以上であった。

[0176] [表1]

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ポリオレフィングラフト共重合体(A) サンプル名	(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-2)	(A-1)	(A-1)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-5)
ポリオレフィングラフト共重合体(A) (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリオレフィン(a-1)	EB-3	EB-3	EB-3	EB-3	EB-3	EB-3	PO-1	PO-2	PP-O	PP-O
ポリオレフィンの数平均分子量(Mn)( $\times 10^4$ )	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2.75	4.4	3	3
ポリオレフィンの結晶化度(%)	0	0	0	0	0	0	50	0	-	-
不飽和カルボン酸 (a-2)	MAH	MAH	MAH	MAH	MAH	MAH	MAH	MAH	MAH	MAH
変性量(wt%)	0.25	0.25	0.25	0.5	0.25	0.25	0.5	0.5	1.1	1.1
過酸化物(wt%)	0.015	0.015	0.015	0.03	0.015	0.015	0.03	0.03	-	-
不飽和カルボン酸 (a-2)のmmol	2.55	2.55	2.55	5.10	2.55	2.55	5.10	5.10	11.22	11.22
Mn/(100 * f/M)	1.15	1.15	1.15	2.30	1.15	1.15	1.40	2.24	3.37	3.37
カルボジイミド基含有化合物(B) (重量部)	6.54	6.54	6.54	3.28	13	26	6.54	6.54	8.8	6.6
合計(重量部)	106.54	106.54	106.54	103.28	113	126	106.54	106.54	108.8	106.6
仕込みについて										PP希釈
(B)/(a-2)のモル比	1.0	1.0	1.0	0.3	2.0	4.1	0.5	0.5	0.314	0.314
(C)の極性基含量(mmol/(a-1)の100g)	24	24	24	12	47	94	24	24	32	24
反応後										
相容化剤(C)サンプル名	(C-1)	(C-1)	(C-1)	(C-2)	(C-3)	(C-4)	(C-5)	(C-6)	(C-7)	(C-8)
(C)の極性基含量(mmol/(a-1)の100g)	21	21	21	7	44	91	18	18	28	20
カルボジイミド系樹脂改質材(C)中のカルボジイミド基含量 (mmol/(C)100g)	20	20	20	6	39	72	17	17	26	19

[0177] [表2]

表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
カルボジイミド系樹脂改質材(C)の製造方法	一括	一括	未製造	未製造	未製造	未製造	未製造	未製造
ポリオレフィングラフト共重合体(A) (重量部)	100	100	100	100				
ポリオレフィン(a-1)	EB-3	EB-3	EB-3	EB-3		P0-3		
ポリオレフィンの数平均分子量(Mn) ( $\times 10^4$ )	4.5	4.5	4.5	4.5		2.6		
ポリオレフィンの結晶化度(%)	0	0	0	0		48		
不飽和カルボン酸 (a-2)	MAH	MAH	MAH	MAH				
変性量(wt%)	0.25	0.25	0.25	0.25				
過酸化物(wt%)	0.015	0.015	0.015	0.015				
不飽和カルボン酸 (a-2)のmmol	2.55	2.55						
Mn/(100 * f/M)	1.15	1.15						
カルボジイミド基含有化合物(B) (重量部)	6.54	6.54						
合計(重量部)	106.54	106.54						
仕込みについて								
(B)/(a-2)のモル比	1.0	1.0						
(C)の極性基含量(mmol/ (a-1)の100g)	24	24						
反応後								
樹脂改質材(C)サンプル名	(C-9)	(C-10)	なし	なし	なし	なし	なし	なし
(C)の極性基含量(mmol/ (a-1)の100g)	21	21						
カルボジイミド系樹脂改質材(C)中の カルボジイミド基含量 (mmol/(C)100g)	20	20						

[0178] [表3]

表 3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
カルボジイミド系樹脂改質材(C) (重量部)	20	5	5	20	20	20	20	20	5	6.5
極性基含有ポリマー(D) (重量部)	PET 60	腐PET 80	PLA 80	PET 60	PET 60	PET 60	PET 60	PET 60	PLA 50	PLA 50
ポリオレフィン系重合体(E) (重量部)	EB-4 20	PO-4 15	EB-4 15	EB-4 20	EB-4 20	EB-4 20	EB-4 20	EB-4 20	PP-1 50	PP-1 50
ポリオレフィン系重合体(E) (重量部)									SEBS 10	SEBS 10
フィラー (重量部)									タルク 10	タルク 10
極性ポリマー組成物(F) (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	125	125
極性ポリマー組成物(F)の 23°C IZOD物性(J/m)	752	516	215		303	381	825	500	112	110
-10°C IZOD物性(J/m)		124	94							
-40°C IZOD物性(J/m)	410			230	706	296	270	250		
極性ポリマー組成物(F)の射出成形品表面	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0179] [表4]

表4

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
極性ポリマー組成物(F)の製造方法	逐次	逐次	逐次	逐次	一括	一括	一括	一括
ポリオレフィングラフト共重合体(A) (重量部)			18.773	4.693				
ポリオレフィン (a-1)					18.723	20		
不飽和カルボン酸 (a-2)					0.047			
過酸化物(wt%)					0.003			
カルボジイミド基含有化合物(B) (重量部)			1.227	0.307	1.227			
カルボジイミド系樹脂改質材(C) (重量部)	20	5					0	0
極性基含有ポリマー(D) (重量部)	PET 60	廃PET 80	PET 60	PLA 80	PET 60	PET 60	PLA 50	PLA 50
ポリオレフィン系重合体(E) (重量部)	EB-4 20	PO-3 15	EB-4 20	EB-4 15	EB-4 20	EB-4 20	PP-2 50	PP-2 50
ポリオレフィン系重合体(E) (重量部)								SEBS 10
フィラー (重量部)								タルク 10
極性ポリマー組成物(F) (重量部)	100	100	100	100	100	100	100	120
極性ポリマー組成物(F)の 23℃ IZOD物性(J/m)	609	436	698	187	製造不能		15	25
-10℃ IZOD物性(J/m)		64		67	製造不能			
-40℃ IZOD物性(J/m)	133		154		製造不能	20		
極性ポリマー組成物(F)の射出成形品表面	○	○	○	○	○	×	×	×

## 産業上の利用可能性

- [0180] 本発明によれば、極性基含有ポリマーとオレフィン系重合体との相溶性を向上させることにより、ポリマーアロイでの低温耐衝撃性を向上させ、組成物から成形品を成形した場合に、平滑な表面を得ることのできる新規な樹脂改質材を提供できる。
- [0181] 本発明の極性基含有ポリマー組成物は、自動車部品、家電材料部品、電気・電子部品、建築部材、土木部材、農業資材および日用品、各種フィルム、通気性フィルムやシート、一般産業用途及びレクリエーション用途に好適な発泡体、糸やテキスタイル、医療又は衛生用品などの各種用途に利用することができる。
- [0182] 具体的には、自動車部品材料用途では、フロントドア、ホイールキャップなどのこれまでに樹脂部品が用いられている部品への展開、ガソリンタンク、家電材料部品用途ではパソコン、ヘッドホンステレオ、携帯電話などの製品の筐体部品への展開、電気・電子部品では、反射材料フィルム・シート、偏光フィルム・シートへの展開、土木資材ではコンテナ、パレット、杭等の用途に、好適に使用可能である。
- [0183] また、極性基含有ポリマーとオレフィン系重合体として、ポリ乳酸とポリプロピレンを採用することで、自動車内装材、家電筐体の各種成形品を成形することができ、環境対応のポリ乳酸系ポリマーアロイ成形品として好適に使用が可能である。

## 請求の範囲

- [1] カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)とカルボジイミド基含有化合物(B)とを反応させて得られる樹脂改質材であって、かつ、樹脂改質材100グラムに対しカルボジイミド基の含量が1〜200mmolである樹脂改質材(C)。
- [2] 樹脂改質材が相溶化剤である請求項1に記載の樹脂改質材。
- [3] ポリオレフィン(A)が下記式(1)を満たす重合体である、請求項1に記載の樹脂改質材(C)。

$$0.1 < Mn / (100 * f / M) < 6 \quad (1)$$

(式中、

f : カルボジイミド基と反応する基を有する化合物の式量(g/mol)

M : カルボジイミド基と反応する基を有する化合物残基の含有量(wt%)

Mn: ポリオレフィン(A)の数平均分子量

である。)

- [4] カルボジイミド基含有化合物(B)がポリカルボジイミドである請求項1に記載の樹脂改質材(C)。
- [5] カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)が、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、水酸基から選ばれる少なくとも1種を有するポリオレフィン(A)である請求項1に記載の樹脂改質材(C)。
- [6] カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)が、マレイン酸基を有するポリオレフィン(A)である請求項1に記載の樹脂改質材(C)。
- [7] 請求項1に記載の樹脂改質材(C)を1〜30重量%、極性基含有ポリマー(D)を99〜20重量%、オレフィン系重合体(E)を0〜80重量%(但し、(C)、(D)及び(E)の合計は100重量%)含有してなる極性基含有ポリマー組成物(F)。
- [8] 極性基含有ポリマー(D)が、カルボキシ基、アミド基、アミノ基、水酸基から選ばれる少なくとも1種を含有する極性基含有ポリマーであることを特徴とする、請求項7に記載の極性基含有ポリマー組成物(F)。
- [9] 極性基含有ポリマー(D)が、ポリエステル、ポリアミド、エチレンビニルアルコール系重合体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項7に記載の極性基

含有ポリマー組成物(F)。

- [10] 極性基含有ポリマー(D)が、ポリエチレンテレフタレート、リサイクル用ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸、エチレンビニルアルコール共重合体、脂肪族ポリアミドから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項7に記載の極性基含有ポリマー組成物(F)。
- [11] 極性基含有ポリマー(D)が、ポリ乳酸であることを特徴とする、請求項7に記載の極性基含有ポリマー組成物(F)。
- [12] マレイン酸基を有するポリオレフィン(A)とカルボジイミド基含有化合物(B)とを反応させて得られる樹脂改質材であって、前記樹脂改質材100グラムに対しカルボジイミド基の含量が1〜200mmolである樹脂改質材(C)、及び極性基含有ポリマー(D)とを含む極性基含有ポリマー組成物であり、かつ、厚み1/4インチでノッチ付き23°CIZOD値が100J/m以上である極性基含有ポリマー組成物(F)。
- [13] 島相の径が0.1から50  $\mu$ mである請求項7に記載の極性基含有ポリマー組成物(F)。  
。
- [14] カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)とカルボジイミド基含有化合物(B)とを混練混合し、さらに、得られた混練物と極性基含有ポリマー(D)とを混練混合して得られる極性基含有ポリマー組成物(F)。
- [15] カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)とカルボジイミド基含有化合物(B)とを混練混合し、さらに、得られた混練物と極性基含有ポリマー(D)とを混練混合することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004200

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F8/30, C08L23/00, 101/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F8/00-8/50, C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-508530 A (Allied Signal Inc.), 10 September, 1996 (10.09.96), Claims 1 to 4, 6; page 11, line 8 to page 13, line 3; page 18, line 7 to page 19, line 1 & WO 94/22956 A1 & EP 693093 A1 & US 5621040 A	7-11, 13, 14 1-6, 12, 15
X A	JP 2003-268215 A (Toyobo Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Claim 2 (Family: none)	7-10, 12-14 1-6, 11, 15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 August, 2005 (09.08.05)

Date of mailing of the international search report

30 August, 2005 (30.08.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004200

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-233131 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd., Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 19 November, 1985 (19.11.85), Claim 1; page 4, upper right column, lines 10 to 12; page 5, lower left column, lines 10 to 19; page 7, lower left column; table 1 (Family: none)	1-15
A	JP 9-249717 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd., Nippon Steel Corp.), 22 September, 1997 (22.09.97), Claims 1 to 5; Par. No. [0026] (Family: none)	1-15
A	JP 3-263468 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 November, 1991 (22.11.91), Claims (1) to (3) & EP 441286 A & US 5110886 A	1-15
A	JP 5-500980 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 25 February, 1993 (25.02.93), Claims 1 to 23 & WO 91/05008 A & EP 494971 A1	1-15
A	JP 3-503655 A (P P Polymer AB), 15 August, 1991 (15.08.91), Claims 1, 5 & WO 89/09795 A & EP 414716 A & US 5280084 A	1-6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F8/30, C08L23/00, 101/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08F8/00-8/50, C08L1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 8-508530 A (アライシナル・インコーポレーテッド) 1996. 09. 10, 特許請求の範囲 1-4, 6, 第 11 頁第 8 行-第 13 頁第 3 行, 第 18 頁第 7 行-第 19 頁第 1 行 & WO 94/22956 A1 & EP 693093 A1 & US 5621040 A	7-11, 13, 14 1-6, 12, 15
X A	JP 2003-268215 A (東洋紡績株式会社) 2003. 09. 25, 請求項 2 (ファミリーなし)	7-10, 12-14 1-6, 11, 15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 08. 2005

国際調査報告の発送日

30. 8. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉宗 亜弓

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3130

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 60-233131 A (東亜合成化学工業株式会社, 三井東圧化学株式会社) 1985. 11. 19, 特許請求の範囲 1, 第 4 頁右上欄第 10-12 行, 第 5 頁左下欄第 10-19 行, 第 7 頁左下欄表 1 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 9-249717 A (新日鐵化学株式会社, 新日本製鐵株式会社) 1997. 09. 22, 請求項 1-5, [0026] (ファミリーなし)	1-15
A	JP 3-263468 A (日本ゼオン株式会社) 1991. 11. 22, 特許請求の範囲 (1)-(3) & EP 441286 A & US 5110886 A	1-15
A	JP 5-500980 A (エクソン・ケミカル・パテント・インク) 1993. 02. 25, 請求の範囲 1-23 & WO 91/05008 A & EP 494971 A1	1-15
A	JP 3-503655 A (ペーパーポリマーアクティブエポキシ) 1991. 08. 15, 請求の範囲 1, 5 & WO 89/09795 A & EP 414716 A & US 5280084 A	1-6